

3. Über die Entstehung der elektrischen Gas- spektra; von J. Stark.

Inhalt: I. Teil. § 1. Strahlung negativer Elektronionen. § 2. Der Stoß negativer Elektronionen als Strahlungserreger. § 3. Konzentrationsgesetz und optische Dicke. § 4. Optische Dicke der positiven Lichtsäule. § 5. Thermische und elektrische Temperaturverteilung. § 6. Ungültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für elektrisches und chemisches Leuchten. § 7. Spektrale Intensitätsverteilung und elektrische Temperatur, Funken- und Bogenspektren. — II. Teil. § 8. Bekannte Tatsachen über Linien- und Bandenspektren. § 9. Versuchsanordnung. § 10. Hypothese über den Träger des Linien- und Bandenspektrums. § 11. Abhängigkeit der zwei Spektren von der relativen Geschwindigkeit im System positives Restatom—negatives Elektron. § 12. Überführung leuchtenden Dampfes aus der Strombahn in einen kräftefreien Raum. § 13. Wirkung des elektrischen Feldes auf das Linien- und Bandenspektrum. § 14. Folgerung über die Ionisierung als Vorbedingung des Leuchtens der Gase. § 15. Folgerung über die Emission und Absorption der Gase im neutralen Zustand. § 16. Vergleich der chemischen Elemente hinsichtlich ihrer Fähigkeit, das Linien- und Bandenspektrum zu liefern. § 17. Ungültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für das Bandenspektrum.

I. Teil.

§ 1. *Strahlung negativer Elektronionen.* — Aussendung elektromagnetischer Strahlungsenergie kommt dadurch zustande, daß das elektromagnetische Feld eines elektrischen Elementarquantums eine zeitliche Variation erfährt infolge einer Beschleunigung des Elementarquantums.

Das beschleunigte und darum strahlende Elementarquantum oder Elektron kann erstens durch Kräfte in einem System von Elektronen, in einem Atom, in bestimmter Weise gebunden sein. Die Perioden seiner Beschleunigung und Strahlung sind dann charakteristisch für die Art seiner Bindung. Das Linien- und Bandenspektrum schreiben wir den im Atom gebundenen Elektronen zu.

Das beschleunigte Elektron kann zweitens frei, es kann ein Ion sein. Es erfährt dann dadurch eine Beschleunigung,

daß es im Verfolg seiner translatorischen Bewegung auf ein anderes Teilchen stößt und während des Stoßes die Richtung und Größe seiner Geschwindigkeit ändert. Die Periode der Strahlung des stoßenden Ions wird durch die Stoßdauer bedingt unabhängig von der chemischen Natur des Körpers. Da an den Ionen eines Körpers alle möglichen Stoßzeiten vorkommen, so sendet der Körper alle möglichen Längen elektromagnetischer Wellen aus; *die Gegenwart von Ionen in einem Körper bedingt also ein kontinuierliches Spektrum.*

Von den verschiedenen Arten von Ionen sind die freien negativen Elektronen, „die Elektronionen“, für die elektromagnetische Strahlung von besonderer Wichtigkeit. Sie besitzen einmal eine große Geschwindigkeit dank ihrer kleinen Masse und können darum eine große Geschwindigkeitsänderung unter intensiver Ausstrahlung erfahren; zweitens sind aus dem gleichen Grunde ihre Stoßzeiten klein und damit die ausgestrahlten Perioden kurz.

In einem hochtemperierten Gas, so in einer Flamme¹⁾, ferner im Glimmstrom und Lichtbogen²⁾ sind negative Elektronionen vorhanden. *Aus diesem Grunde muß das Gas in einer Flamme, im Glimmstrom und im Lichtbogen ein kontinuierliches Spektrum besitzen; durch Vergrößerung der optischen Dicke (§ 3) muß sich dieses sichtbar machen lassen.* Die unregelmäßigen Impulse einer großen Anzahl unregelmäßig beschleunigter Elektronionen lassen sich nach dem Fourierschen Theorem³⁾ auflösen in eine Reihe scheinbar regelmäßiger Schwingungen von gleichem Interferenzvermögen wie bei den regelmäßigen ungestörten Schwingungen von Elektronen im Atom.

Daß die Interferenzfähigkeit von Licht nichts beweist für die Regelmäßigkeit der erregenden Schwingungen in einzelnen Leuchtpunkten, wurde bereits von Lippich⁴⁾, Gouy⁵⁾,

1) H. A. Wilson, Phil. Trans. 192. p. 499. 1899; J. Stark, Naturw. Rundschau 18. Nr. 42 u. 43. 1902; Ph. Lenard, Ann. d. Phys. 9. p. 647. 1902.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 680. 1903.

3) H. A. Lorentz, Akad. Wetensch. Amsterdam p. 666. 1903.

4) F. Lippich, Wied. Ann. 12. p. 380. 1881.

5) A. Gouy, Journ. de phys. 5. p. 354. 1886; Compt. rend. 120. p. 915. 1895.

Schuster¹⁾, Rayleigh²⁾, Planck³⁾ und Laue⁴⁾ gezeigt. Die von Wiechert⁵⁾ und Stokes⁶⁾ vorgeschlagene Theorie der Röntgenstrahlen unterscheidet sich in nichts von der hier angenommenen Theorie der Lichtemission durch den Stoß negativer Elektronionen. Bereits Rayleigh hat darauf hingewiesen, daß nach dieser Impulstheorie ein prinzipieller Unterschied zwischen den Röntgenstrahlen und gewöhnlichem Licht nicht vorhanden ist. Der Unterschied beruht lediglich in der Wellenlänge; wir haben *die Röntgenstrahlen als ultraviolette Lichtstrahlen sehr kleiner Wellenlänge* zu betrachten, die bei der Beschleunigung schneller Kathodenstrahlen beim Auftreffen auf Körperteilchen zur Emission kommen. Auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften wurden die Röntgenstrahlen schon früher als ultraviolettes Licht angesprochen.

§ 2. *Der Stoß negativer Elektronionen als Strahlungserreger.* — Wir sehen im folgenden ab von der Ausstrahlung, welche ein negatives Elektronion selbst ausgibt bei einem Zusammenstoß. Wir fassen ins Auge die Beschleunigungen, welche die gebundenen Elektronen eines Atoms oder Moleküls durch den Stoß negativer Elektronionen erfahren. Wir betrachten also die negativen Elektronionen als Erreger der Strahlung aus den Atomen und Molekülen.

Zwei beliebige Teilchen mögen zusammenstoßen; es mögen dabei ihre Elektronen eine Beschleunigung in bezug aufeinander erfahren, sie mögen Geschwindigkeiten in bezug aufeinander gewinnen, also einen Teil der kinetischen Translationsenergie der zusammenstoßenden Teilchen an sich nehmen; nach dem Zusammenstoß werden dann die Elektronen um ihre Gleichgewichtslagen schwingen und so die aufgenommene kinetische Energie allmählich wieder ausstrahlen in elektromagnetischer Form. Der mit Lichtemission verbundene Stoß zweier Teilchen ist notwendig nicht mehr elastisch. Der günstigste Fall für

1) A. Schuster, *Phil. Mag.* **37**. p. 509. 1894; *Compt. rend.* **120**. p. 987. 1895.

2) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.* **27**. p. 298. 1889; *Nat.* **57**. p. 607. 1898.

3) M. Planck, *Ann. d. Phys.* **7**. p. 390. 1902.

4) M. Laue, *Dissert.* Berlin p. 12. 1903.

5) E. Wiechert, *Wied. Ann.* **59**. p. 283. 1896.

6) G. G. Stokes, *Proc. Cambr. Soc.* **9**. p. 215. 1896.

die Lichtemission ist der vollkommen unelastische Stoß. Dieser sei der Untersuchung über den Einfluß der Masse zugrunde gelegt.

Der Stoß sei zentral, die Masse des einen Teilchens sei M , seine Geschwindigkeit vor dem Stoße sei Null, nach dem Stoße V ; die Masse des stoßenden Teilchens sei m , seine Geschwindigkeit vor dem Stoße sei v , nach dem Stoße V . Der Verlust an kinetischer Energie beim Zusammenstoße, also die von den Elektronen aufgenommene, ausstrahlbare Energie ist dann

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}[m \cdot v^2 - (M + m) \cdot V^2] &= \frac{1}{2} \left[m \cdot v^2 - \frac{m^2 \cdot v^2}{M + m} \right] \\ &= \frac{1}{2} m v^2 \left[1 - \frac{m}{M + m} \right]. \end{aligned}$$

Das Verhältnis dieser Energie zur stoßenden Gesamtenergie $\frac{1}{2} m \cdot v^2$ sei optischer Wirkungsgrad des Stoßes genannt. Dieser ist dann $1 - m/(M + m)$. *Der optische Wirkungsgrad eines licht-erregenden Stoßes ist also um so größer, je kleiner die Masse des stoßenden Teilchens ist.*

Die negativen Elektronionen haben eine ungefähr tausendmal kleinere Masse als die neutralen Atome oder positiven Ionen. Dies ist der Grund, warum der Stoß negativer Elektronionen ein besserer Strahlungserreger ist als der Stoß positiver Ionen oder neutraler Atome. Im elektrischen Feld tritt hierzu noch ein zweiter Grund. Indem die Ionen im elektrischen Feld Spannungsdifferenzen frei durchlaufen, gewinnen sie kinetische Energie; im elektrischen Feld ist darum die Geschwindigkeit und Temperatur der Ionen eine höhere als diejenige der neutralen Moleküle (§ 5). Da die negativen Elektronionen dank ihrer kleinen Masse größere Spannungsdifferenzen frei durchlaufen können als die positiven Ionen, so gewinnen sie größere Geschwindigkeiten und können somit eine intensivere Lichtemission veranlassen.

Auf Grund des Vorstehenden können wir folgende Hypothese als wahrscheinlich bezeichnen. *In der positiven Lichtsäule und in der negativen Glimmschicht des Glimmstromes und in der positiven Lichtsäule des Lichtbogens ist der Strahlungserreger der Stoß negativer Elektronionen.*¹⁾ Diese Hypothese erklärt folgende Beobachtungen. Das Leuchten in den genannten Strompartien

1) J. Stark, Elektrizität in Gasen, p. 443. Leipzig 1902.

ist fest an die Bahn der negativen Elektronionen gebunden. Die Spektrallinien zeigen keine Verschiebung nach dem Dopplerschen Prinzip, da wohl die Geschwindigkeit der stoßenden negativen Elektronionen groß ist, aber nicht diejenige der gestoßenen Atome.

Auch in leuchtenden Metaldämpfen in Flammen ist der Strahlungserreger überwiegend der Stoß negativer Elektronionen trotz der Abwesenheit eines diese begünstigenden starken elektrischen Feldes. Der Stoß neutraler Atome oder positiver Ionen kommt sekundär nur bei einer hohen mittleren Temperatur des leuchtenden Gases in Betracht, nämlich sekundär in der Flamme und im Lichtbogen. Hierauf kommt der zweite Teil (§ 14) zurück.

§ 3. *Konzentrationsgesetz und optische Dicke.* — Wir nehmen an, daß unser Körper chemisch und optisch homogen sei, daß leuchtende Teilchen nur einer Art gleichmäßig in ihm verteilt seien. Er möge den gleichen Brechungsindex wie die Umgebung haben, eine Reflexion des Lichtes beim Austritt aus dem Körper soll also nicht statthaben.

Die Emission de einer Schicht des Körpers von der Dicke dl sei proportional der Zahl der leuchtenden Teilchen in der Volumeneinheit, es sei also $de = \varepsilon \cdot n \cdot dl$, wo ε in den betrachteten Grenzen eine Konstante sei, unabhängig von n . Ebenso gelte für die Absorption die Proportionalität $da = \alpha \cdot n \cdot dl$. Die Größe ε und α sind Funktionen der Wellenlänge. Die ganze Dicke unseres Körpers sei l , z bedeute eine große Zahl, es sei $dl = l/z$.

Wir berechnen die von den aufeinander folgenden Schichten dl nach außen gelangenden Emissionen. Sie sind offenbar:

$$de, (1 - da)de, (1 - da)^2 de, \dots$$

Die ganze Emission e ist gleich der Summe dieser konvergenten geometrischen Reihe

$$\begin{aligned} e &= \frac{de}{da} [1 - (1 - da)^z] = \frac{\varepsilon}{\alpha} [1 - (1 - \alpha \cdot n \cdot dl)^z] \\ &= \frac{\varepsilon}{\alpha} \left[1 - \left(1 - \alpha \cdot n \cdot \frac{l}{z} \right)^z \right]. \end{aligned}$$

Wie man sieht, ist die Emission e eine Funktion des Produktes $n \cdot l$, dieses sei *optische Dicke* des Körpers genannt.

Bleibt das Produkt $n \cdot l$ konstant, so ändert sich auch die Emission nicht.

Für *unendliche optische Dicke*, also für $a = 1$ ist die Emission $e = \varepsilon/\alpha$. Ist die Strahlung rein thermisch, so ist gemäß dieser Gleichung die Emission unseres Körpers ohne Reflexion gleich der Strahlung des schwarzen Körpers (Kirchhoffsches Gesetz). Entwickeln wir $(1 - \alpha \cdot n \cdot l/x)^z$ in eine Reihe und behalten nur die ersten Glieder bei, so ergibt sich als erste Annäherung

$$e = \frac{\varepsilon}{\alpha} = \varepsilon \cdot n \cdot l \cdot \left[1 - \frac{\alpha \cdot n \cdot l}{2} \right].$$

Ist die Reflexion r unseres Körpers nicht gleich Null, so ist die nach außen gelangende Emission $e' = (1 - r) \cdot e$. Um in diesem Falle wieder die Emission ohne Reflexion zu erhalten, müssen wir unseren Körper von unendlicher optischer Dicke hohlförmig anordnen. Die aus der Höhlung tretende Strahlung ist dann die Emission e ohne Reflexion. Bei Gasen können wir mit großer Annäherung $r = 0$ setzen.

ε und α sind Funktionen der Wellenlänge. *Das Verhältnis der Emissionen e_{λ_1} und e_{λ_2} für zwei verschiedene Wellenlängen ist gemäß der Gleichung*

$$\frac{e_{\lambda_1}}{e_{\lambda_2}} = \frac{\varepsilon_{\lambda_1} \cdot \alpha_{\lambda_2}}{\varepsilon_{\lambda_2} \cdot \alpha_{\lambda_1}} \cdot \frac{1 - \left(1 - \alpha_{\lambda_1} \cdot \frac{n \cdot l}{x}\right)^z}{1 - \left(1 - \alpha_{\lambda_2} \cdot \frac{n \cdot l}{x}\right)^z}$$

eine Funktion der optischen Dicke $n \cdot l$. Bei unendlicher optischer Dicke ist das Verhältnis der Intensitäten zweier Wellenlängen

$$\frac{e_{\lambda_1}}{e_{\lambda_2}} = \frac{\varepsilon_{\lambda_1} \cdot \alpha_{\lambda_2}}{\varepsilon_{\lambda_2} \cdot \alpha_{\lambda_1}}$$

Bei Intensitätsvergleichen im Spektrum hat man also die optische Dicke anzugeben, am besten bezieht man jene auf unendlich große oder kleine optische Dicke. Ist die optische Dicke sehr klein, so ist

$$\frac{e_{\lambda_1}}{e_{\lambda_2}} = \frac{\varepsilon_{\lambda_1}}{\varepsilon_{\lambda_2}}$$

Diese Forderung ist besonders bei leuchtenden Gasen zu beachten, da deren optische Dicke zumeist einen endlichen Wert hat. Ein Vergleich der Intensitätsverteilung in dem

Spektrum eines leuchtenden Körpers mit derjenigen des schwarzen Körpers für rein thermische Strahlung hat natürlich nur Sinn bei Beziehung auf unendliche optische Dicke des leuchtenden Körpers.

§ 4. *Optische Dicke der positiven Lichtsäule.* — In der ungeschichteten positiven Lichtsäule des Glimmstromes ist bei konstanter Gasdichte für größere Querschnitte das Spannungsfälle und damit die Geschwindigkeit der Ionen nahezu unabhängig von der Stromstärke (El. i. G., p. 164); dieser proportional wächst die Zahl der negativen Elektronen (El. i. G., p. 265). Und da diese durch ihren Stoß die Strahlung der Lichtsäule bewirken, so ist unter den gemachten Voraussetzungen auch die Zahl der leuchtenden Punkte n in der Volumeneinheit proportional der Stromstärke i , also $n = \alpha \cdot i$. Die Emission eines Stückes positiver Lichtsäule von der Dicke l ist darum

$$e = \frac{\epsilon}{\alpha} \left[1 - \left(1 - \alpha \cdot \alpha \cdot i \cdot \frac{l}{\alpha} \right)^2 \right].$$

Für sehr große optische Dicken (l oder i sehr groß) ist sie unabhängig von der Stromstärke.

Für eine kleine optische Dicke dagegen gilt in erster Annäherung $e = \epsilon \cdot \alpha \cdot i \cdot l$ oder doch wenigstens

$$e = \epsilon \cdot \alpha \cdot i \cdot l \cdot \left[1 - \frac{\alpha \cdot \alpha \cdot i \cdot l}{2} \right].$$

K. Ångström¹⁾, Ferry²⁾, Berndt³⁾ und Drew⁴⁾ haben für einen Druck von der Ordnung 1 mm gefunden, daß die Emission der positiven Lichtsäule in elementaren metalloidalen Gasen nahezu proportional der Stromstärke ist. Da die geometrische Dicke ihrer Lichtsäulen von der Ordnung 10 cm, ihre Stromstärke von der Ordnung 10 Milliamp. war, so besagt jenes experimentelle Resultat, daß unter diesen Versuchsbedingungen die optische Dicke der positiven Lichtsäule noch sehr klein ist.

Es liegt auf der Hand, daß bei Vergrößerung der optischen Dicke, so bei großer Stromstärke die Emission der Lichtsäule nicht mehr jenem einfachen Gesetz der Proportionalität folgen,

1) K. Ångström, Wied. Ann. 48. p. 509. 1893.

2) E. S. Ferry, Phys. Rev. 7. p. 9. 1898.

3) G. Berndt, Ann. d. Phys. 12. p. 1101. 1903.

4) E. R. Drew, Phys. Rev. 17. p. 321. 1903.

sondern langsamer als die Stromstärke zunehmen wird. In der Tat hat Lagarde¹⁾ für Luft bei Verwendung des Induktatoriums, das eine große momentane Stromstärke zu liefern vermag, und Kalähne²⁾ für Dampf von Quecksilber und Kadmium eine langsamere Zunahme der Emission gefunden, als jenem Proportionalitätsgesetz entspricht.

Die optische Dicke der positiven Säule des Lichtbogens ist infolge der großen Stromdichte beträchtlich; es ist darum von vornherein zu erwarten, daß ihre Emission bei konstanter geometrischer Dicke nicht proportional der Stromstärke ist. Die Beobachtung der Selbstumkehrung von Spektrallinien des Lichtbogens liefert den experimentellen Beweis dafür, daß in ihr die Absorption bereits beträchtlich und daß die Säule thermisch inhomogen ist.

§ 5. *Thermische und elektrische Temperaturverteilung.* — Die mittlere Temperatur eines Gases setzen wir proportional der mittleren kinetischen Energie des einzelnen Moleküls. Nun haben bei konstanter mittlerer Temperatur in einem bestimmten Moment nicht alle Moleküle die gleiche Geschwindigkeit, sondern es kommen gleichzeitig alle möglichen Geschwindigkeiten vor. Die Formel, welche die Anzahl der Moleküle angibt, deren Geschwindigkeit zwischen v und $v + dv$ liegt, heißen wir das Verteilungsgesetz der Geschwindigkeiten; indem wir die Bezeichnung Temperatur auch auf das einzelne Molekül anwenden und die Temperatur des einzelnen Moleküls proportional seiner kinetischen Energie setzen, können wir auch von einem Gesetz der Temperaturverteilung sprechen.

Ein Gas besitze eine bestimmte mittlere Temperatur; es sei zwischen vollkommen spiegelnde und thermisch nicht leitende Wände eingeschlossen; es sollen in ihm keine materiellen Umlagerungen stattfinden. Es stellt sich dann eine bestimmte Verteilung der molekularen Geschwindigkeiten her, und zwar diejenige, für welche die Entropie des Gases ein Maximum, oder welche die wahrscheinlichste ist. Diese Verteilung wird gegeben durch das Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsgesetz, wir wollen sie rein thermisch

1) H. Lagarde, Ann. de chim. et phys. 4. p. 370. 1885.

2) A. Kalähne, Wied. Ann. 48. p. 509. 1893.

nennen und in diesem Falle von einer thermischen Temperatur sprechen.

In einem Gemisch von neutralen Gasmolekülen und Ionen ist eine rein thermische Temperaturverteilung möglich. Wenn indessen in dem Gase eine elektromotorische Kraft wirkt und die Ionen sich in Strömung befinden, so ist die Geschwindigkeitsverteilung im allgemeinen nicht mehr die Maxwell-Boltzmannsche. Indem die Ionen Spannungsdifferenzen frei durchlaufen, gewinnen sie gegenüber den neutralen Gasmolekülen einen Überschuß von kinetischer Energie, wir erhalten eine Mischung von zwei verschiedenen temperierten Gasen, den neutralen Molekülen und den elektrisch bewegten Ionen¹⁾; wir wollen die Temperatur der Ionen in diesem Falle elektrisch nennen. Es liegt auf der Hand, daß für die Mischung der zwei verschieden temperierten Gase das thermische Verteilungsgesetz nicht mehr gilt; es gilt noch weniger für die Verteilung der elektrischen Temperatur der Ionen. Schließen wir das elektrisch durchströmte Gas in einem bestimmten Moment zwischen absolut spiegelnde, thermisch nicht leitende Wände ein unter gleichzeitiger Fortnahme des elektrischen Feldes, so bleibt der Zustand des Gases nicht konstant, sondern ändert sich so lange, bis sich der Zustand der rein thermischen Temperaturverteilung hergestellt hat.

In das Gesetz der elektrischen Temperaturverteilung für ein Volumenelement des Gases tritt als Variable der Gasdruck und das örtliche Spannungsgefälle ein; und gilt für die Strömung der Ionen das Ohmsche Gesetz nicht mehr, so hängt die Temperaturverteilung in einem Volumenelement auch noch von dem Spannungsabfall in den benachbarten Querschnitten des elektrischen Stromes ab. So ist die elektrische Temperaturverteilung in der negativen Glimmschicht abhängig von der Spannungsdifferenz, welche die Kathodenstrahlen vor der Glimmschicht frei durchlaufen haben.

Es ist ohne weiteres einzusehen, daß bei einer chemischen Reaktion in einem Gemisch mehrerer Gase, so in der Bunsenflamme, die Temperaturverteilung ebenfalls nicht dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz gehorcht.

1) J. Stark, Elektrizität in Gasen p. 417. Leipzig 1902; Ann. d. Phys. 12. p. 683. 1903.

Es ist selbst unter einfachen Voraussetzungen eine schwierige Aufgabe, Gesetze für die elektrische oder chemische Temperaturverteilung abzuleiten. Wir können indes mit Sicherheit folgendes behaupten. *Die Gesetze der elektrischen und der chemischen Temperaturverteilung sind verschieden von dem Maxwell-Boltzmannschen Gesetz der thermischen Temperaturverteilung, sie sind von Fall zu Fall abhängig von den speziellen Versuchsbedingungen. Die Angabe der mittleren Temperatur charakterisiert unter Zuhilfenahme des Maxwell-Boltzmannschen Gesetzes wohl den kinetischen Zustand eines rein thermisch temperierten Gases erschöpfend, aber für ein elektrisch oder chemisch temperiertes Gas sagt die Angabe einer mittleren Temperatur allein noch nichts aus über den molekular-kinetischen Zustand.*

§ 6. Ungültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für elektrisches und chemisches Leuchten. — Ist e die Emission, a die Absorption eines beliebigen Körpers, E die Emission des schwarzen Körpers, so ist nach dem Kirchhoffschen Gesetz das Verhältnis e/a unabhängig von der Körperart und gleich der Emission E des schwarzen Körpers bei gleicher Temperatur.

Seinem Gesetz hat Kirchhoff unter anderem auch folgende Voraussetzung gegeben: „Durch die Wärmestrahlen, welche ein Körper aussendet, wird der Regel nach die Wärmemenge, die er enthält, einen Verlust erleiden, der der lebendigen Kraft jener Strahlen äquivalent ist, und durch die Wärmestrahlen, welche er absorbiert, einen Gewinn, der äquivalent ist der lebendigen Kraft der absorbierten Strahlen. In gewissen Fällen kann aber eine Ausnahme von dieser Regel stattfinden, indem die Absorption und die Ausstrahlung andere Veränderungen des Körpers bewirkt, wie z. B. bei Körpern, die vom Lichte chemisch verändert werden, und Lichtsaugern, die durch die Ausstrahlung des Lichtes, welches sie aufgenommen haben, die Eigenschaft, zu leuchten, verlieren. Solche Fälle sollen ausgeschlossen werden durch die Annahme, daß der Körper die Eigenschaft besitzt, weder durch die Strahlen, welche er aussendet oder absorbiert, noch durch andere Einflüsse, denen er ausgesetzt ist, irgend eine Veränderung zu erleiden, wenn seine Temperatur durch Zuführung oder Entziehung von Wärme konstant erhalten wird.“ Diese Formulierung mag den Anschein erwecken, als ob für die Gültigkeit des Kirchhoff-

schen Gesetzes nur chemische oder materielle Änderungen im Zustand des strahlenden Körpers ausgeschlossen seien. Man hat indes auch eine Änderung in der Verteilung der kinetischen Energie oder Temperatur auszuschließen.

Wir können als Voraussetzung des Kirchhoffschen Gesetzes folgende Sätze formulieren. Der chemische Zustand des strahlenden Körpers muß im Durchschnitt konstant sein; wird der strahlende Körper in einem bestimmten Moment zwischen vollkommen spiegelnde, thermisch nicht leitende Wände eingeschlossen und vom energetischen Verkehr mit der Außenwelt abgeschnitten, so darf sich von diesem Moment an die Temperaturverteilung an die Moleküle nicht ändern; mit anderen Worten, der Körper muß sich im Zustand maximaler Entropie, maximaler Unordnung in der Geschwindigkeitsverteilung befinden. Unter dieser Voraussetzung allein und nur, wenn diese Voraussetzung erfüllt ist, gilt das Kirchhoffsche Gesetz und ist die Strahlung rein thermisch. *Der Satz, daß das Verhältnis e/a bei gleicher mittlerer Temperatur unabhängig von der Körperart ist, ist lediglich die Formulierung dafür, daß in den verglichenen Körpern der kinetische Zustand, die Temperaturverteilung gleich ist.*

In § 5 haben wir gesehen, daß der molekular-kinetische Zustand oder die Temperaturverteilung in elektrisch oder chemisch leuchtenden Gasen ein anderer ist als in rein thermisch leuchtenden Körpern. Die Erkenntnis dieser Tatsache allein gewährleistet die Richtigkeit des Satzes, daß *das Kirchhoffsche Gesetz für das elektrische und chemische Leuchten der Gase nicht gilt. Es ist darum unzulässig, die Gesetze der rein thermischen Strahlung, welche die Gesamtemission und die spektrale Intensitätsverteilung als Funktion der mittleren Temperatur darstellen, auf das elektrische oder chemische Leuchten anzuwenden, man darf beispielsweise aus der Lage der maximalen Intensität im Spektrum des elektrischen Leuchtens unter Anwendung des Gesetzes für die thermische Strahlung des schwarzen Körpers nicht eine mittlere Temperatur des elektrisch leuchtenden Gases berechnen.* Bestimmt man einerseits die mittlere Temperatur des elektrisch oder des chemisch leuchtenden Gases, andererseits das Verhältnis e/a oder die spektrale Intensitätsverteilung, so wird sich immer eine andere Abhängigkeit

dieser Größen von der mittleren Temperatur ergeben als bei dem thermischen Leuchten. Dies hat Stscheglayew¹⁾ beispielsweise für das Leuchten von Salzen in der Bunsenflamme gefunden.

§ 7. *Spektrale Intensitätsverteilung und elektrische Temperatur, Funken- und Bogenspektren.* — Wenn wir auch die Gesetze des thermischen Leuchtens nicht auf das elektrische und chemische Leuchten anwenden dürfen, so können wir aus ihnen doch folgendes lernen.

Die spektrale Intensitätsverteilung ist eine Funktion, eine Abbildung der Geschwindigkeits- oder Temperaturverteilung an den leuchterregenden Teilchen, also für die positive Lichtsäule und die negative Glimmschicht eine Funktion der Geschwindigkeitsverteilung an die negativen Elektronionen. Je größer in einem Volumenelement der Anteil hoher Temperaturen oder großer Geschwindigkeiten an der gesamten kinetischen Energie der negativen Elektronionen ist, desto mehr ist das Intensitätsmaximum im Spektrum nach Blau verschoben. Wir sagen, die elektrische Temperatur unseres leuchtenden Gases sei um so höher, je größer jener Anteil großer Geschwindigkeiten negativer Elektronionen ist. Indem wir die Emission auf unendliche optische Dicke beziehen, können wir die Lage des Maximums der spektralen Intensität zur quantitativen Definition der elektrischen Temperatur benutzen.

K. Ångström (l. c.), Drew (l. c.), Langenbach²⁾ und Pflüger³⁾ haben bereits die schwierige Aufgabe in Angriff genommen, Intensitäten im Spektrum elektrisch leuchtender Gase zu vergleichen. Ihre Resultate bestätigen zwar einen Teil der nachstehenden theoretischen Folgerungen; doch sind noch weitere quantitative Untersuchungen wünschenswert, bei denen nach theoretischen Gesichtspunkten vorgegangen und vor allem die optische Dicke berücksichtigt wird. Was hier über die spektrale Intensitätsverteilung ausgeführt wird, muß einzeln auf das Banden-, Linien- oder kontinuierliche Spektrum, nicht auf ihre Superposition bezogen werden.

1) J. Stscheglayew, Ann. d. Phys. **12**. p. 579. 1903.

2) H. Kayser, Boltzmann-Festschrift p. 38. 1904.

3) A. Pflüger, Ann. d. Phys. **13**. p. 890. 1904.

Wir behandeln zunächst den Glimmstrom. Bei konstanter Gasdichte hängt die elektrische Temperatur der lichterregenden negativen Elektronionen ab von dem elektrischen Spannungsabfall. *Je größer dieser vor einem Querschnitt ist, desto höher ist hier die elektrische Temperatur*; bei konstanter Gasdichte wird die elektrische Temperatur durch Vergrößerung des Spannungsgefälles erhöht. So ist vor der negativen Glimmschicht der Spannungsabfall (Kathodenfall) größer als vor einem Querschnitt in der positiven Lichtsäule; hier durchlaufen die negativen Elektronionen ungefähr 30 Volt frei, die in der negativen Glimmschicht wirksamen Kathodenstrahlen haben aber mehr als 300 Volt frei durchlaufen. *Aus diesem Grund ist die elektrische Temperatur in der negativen Glimmschicht höher, das Licht blauer als in der positiven Lichtsäule.* Auch in einem reinen Gase zeigt eine Schicht der geschichteten positiven Lichtsäule verschiedene Färbung in verschiedenen Querschnitten; so ist in Stickstoff der Kopf einer Schicht gelblich, die Mitte bläulich rot. Auch diese Unterschiede erklären sich aus dem Unterschied in der elektrischen Temperatur. Die im Kopf der Schicht wirksamen Elektronionen, die von der vorausgehenden Schicht¹⁾ kommen, haben eine kleinere Geschwindigkeit als die noch weiter beschleunigten Ionen, die erst in der Mitte der Schicht zum Stoß gelangen.

In weiten Röhren ist das Spannungsgefälle in der ungeschichteten positiven Lichtsäule (El. i. G., p. 164) nahezu unabhängig von der Stromstärke; infolgedessen ist in weiten Röhren auch die *elektrische Temperatur* und somit die spektrale Intensitätsverteilung bei gleicher optischer Dicke unabhängig von der *Stromstärke*. In engen Röhren dagegen nimmt das Spannungsgefälle merklich ab mit zunehmender Stromstärke; darum sinkt in ihnen die elektrische Temperatur mit wachsender Stromstärke unter gleichzeitiger Verschiebung des spektralen Maximums nach Rot zu.

Bei gleicher Stromstärke ist in kleinen Querschnitten der positiven Lichtsäule das Spannungsgefälle größer als in weiten. Darum ist die *elektrische Temperatur* in engen Querschnitten

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 712. 1903.

höher, das Licht blauer als in weiten Querschnitten unter sonst gleichen Umständen.

Der elektrische Funke¹⁾ ist entweder lediglich ein kurzdauernder Glimmstrom im Gas oder (infolge von Umwandlung des Glimmstromes) ein kurzdauernder Lichtbogen im Metall- dampf aus den Elektroden. *Soweit er zur Erzeugung der Spektren des Elektrodenmetalles dient, ist er immer ein Lichtbogen.* Unter Funkenspektrum versteht man also ein Spektrum, das durch einen kurzdauernden Lichtbogen geliefert wird. Das Bogenspektrum dagegen wird von dem ununterbrochen brennenden Gleichstromlichtbogen geliefert. Das Mittel zur Erzeugung der zwei Spektren ist also das gleiche; indes wird es unter verschiedenen Umständen angewendet. Einmal ist zumeist die optische Dicke in den zwei Fällen verschieden groß; dazu kommt noch, daß sowohl die mittlere wie die elektrische Temperatur von der Achse der Strombahn nach außen zu in verschiedener Weise abnimmt. Der charakteristische Unterschied zwischen den Funken- und Bogenspektren dürfte indes in der elektrischen Temperatur zu suchen sein.

Der Spannungsabfall²⁾ in der positiven Säule des Lichtbogens hängt ab von der Dampfmenge, welche aus den Elektroden entwickelt wird; je kleiner diese Dampfmenge ist, desto größer ist in ihr der Spannungsabfall und damit die elektrische Temperatur. Nun ist im stationär brennenden Gleichstromlichtbogen die Dampfentwicklung aus den glühenden Elektroden und darum die Dampfmenge in der Lichtsäule größer als in dem kurzdauernden Lichtbogenfunken zwischen den relativ kalt bleibenden Elektroden. Aus diesem Grunde ist der Spannungsabfall und somit auch *die elektrische Temperatur für die Funkenspektren größer als für die Bogenspektren; die mittlere Temperatur des Gas- und Dampfgemisches mag in diesem Falle größer sein als in jenem.*

Man sieht sofort, durch welche Mittel man die Bogenspektren den Funkenspektren ähnlich machen kann. Man hat den Spannungsabfall durch Verminderung der Dampfentwicke-

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 7. p. 428. 1902.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 679. 1903; J. Stark u. L. Cassuto, Physik. Zeitschr. 5. p. 264. 1904.

lung aus den Elektroden zu verringern. Dies geschieht durch Verringerung der Stromstärke, womöglich noch unter gleichzeitiger künstlicher Abkühlung der Elektroden. In der Tat fand Hartmann¹⁾ für Magnesium eine große Übereinstimmung zwischen dem Funkenspektrum und dem Bogenspektrum bei sehr kleiner Stromstärke des Lichtbogens. Man erkennt auch sofort, daß die elektrische Temperatur im Funken höher ist, wenn die Stromstärke durch Vorschaltung einer Selbstinduktion (Schuster und Hemsalech, Hemsalech, Schenck) auf kleinem Wert gehalten, als wenn sie durch Parallelschaltung einer Kapazität groß gemacht wird. Der Einfluß der verschiedenen Entladungsarten auf die Entstehung der Gasspektren läßt sich ungezwungen aus den verschiedenen Werten des Spannungsabfalles, der optischen Dicke und der mittleren Temperatur erklären.

Der Spannungsabfall und damit die elektrische Temperatur in der positiven Lichtsäule in einem Gas oder Dampf wird auch verändert durch die *Beimischung* eines zweiten Gases. Besitzt das beigemischte Gas eine kleinere Ionenenergie²⁾ als das vorhandene (Quecksilberdampf zu Stickstoff), so sinkt dadurch das Spannungsgefälle und die elektrische Temperatur. Die spektrale Intensitätsverteilung im Spektrum des gegebenen Gases ändert sich im Sinne einer Temperaturerniedrigung.

II. Teil.

§ 8. *Bekannte Tatsachen über Linien- und Bandenspektren.*

— In dem vorausgehenden Teile wurde dargelegt, daß der Erreger des elektrischen Leuchtens der Gase wahrscheinlich der Stoß negativer Elektronionen ist in der positiven Lichtsäule des Glimm- und Bogenstromes und in der negativen Glimmschicht des Glimmstromes. Die Ungültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für das elektrische und chemische Leuchten ergab sich als Folgerung daraus, daß die Verteilung der Geschwindigkeiten in elektrisch oder chemisch leuchtenden

1) J. Hartmann, *Astrophys. Journ.* 17. p. 270. 1903.

2) J. Stark, *Physik. Zeitschr.* 3. p. 403. 1902; 5. p. 51. 1904.

Gasen verschieden ist von der rein thermischen Verteilung, welche das Kirchhoffsche Gesetz zur Voraussetzung hat und welche durch das Maxwell-Boltzmannsche Gesetz beschrieben ist. Der vorausgehende Teil behandelt indes seine Aufgabe, die Entstehung der elektrischen Gasspektren, nicht erschöpfend, indem er sich in der Hauptsache auf den Erreger des Leuchtens, den Stoß negativer Elektronionen, beschränkt und die Frage nach dem Träger des Linien- und Bandenspektrums offen läßt.

Die Entdeckung Plückers und Hittorfs, daß ein elementares Gas sowohl ein Banden- als ein Linienspektrum besitzen kann, hat jeder Kritik gegenüber Stand gehalten. Gase wie Stickstoff und Schwefel und einatomige Gase wie Argon und Quecksilberdampf besitzen ein Banden- und ein Linienspektrum. Das Bandenspektrum des Quecksilbers ist von Eder und Valenta¹⁾ und neuerdings von Hagenbach und Konen²⁾ photographiert worden.

Wie schon Plücker und Hittorf gefunden haben und wie später immer wieder bestätigt wurde, wird das Linienspektrum durch starke Kondensatorentladungen, das Bandenspektrum durch schwache Ströme erzeugt.

Die zwei Spektren sind im allgemeinen, wie man fand, immer gleichzeitig vorhanden; indes kann die Intensität des einen Spektrums so sehr überwiegen, daß das andere scheinbar nicht vorhanden ist.

Rydberg, Kayser und Runge haben für die Serien von Linienspektren Formeln angegeben, Deslandres hat den Bau des Bandenspektrums in einer Formel beschrieben. Nach diesen Formeln ist die Struktur der Linien- und Bandenspektren prinzipiell so verschieden, daß heute³⁾ nur wenig Zweifel darüber herrscht, daß die zwei Spektren nicht kontinuierlich ineinander sich verwandeln lassen, daß vielmehr auch die Träger der zwei Spektren ihrer Struktur nach voneinander verschieden sein müssen.

1) J. M. Eder u. E. Valenta, Denksch. d. Wiener Akad. 61. p. 1. 1894.

2) A. Hagenbach u. H. Konen, Zeitschr. f. wissensch. Photogr. 1. p. 342. 1903.

3) H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 2. p. 222. Leipzig 1902.

§ 9. *Versuchsordnung.*¹⁾ — Um wohl definierte Verhältnisse zu haben, hat man bei einer Untersuchung über die Entstehung der Spektren den Gleichstrom einer Batterie anzuwenden. Bei den nachstehenden Versuchen diene als Stromquelle teils eine Starkstrombatterie von 135 Volt, teils eine Schwachstrombatterie von 1800 Volt.

In verschiedenen Vorversuchen an Stickstoff, Schwefel, Jod und Quecksilber zeigte sich das letztere am geeignetsten zur Untersuchung der Existenzbedingungen der zwei Spektren. Die Linienspektren von Schwefel und Stickstoff erscheinen nämlich in beträchtlicher Intensität erst bei einer so hohen mittleren Temperatur, daß das Glas nur kurze Zeit bei Gleichstrom ihr Stand halten würde. Dagegen ließ sich das Linien- und das Bandenspektrum des Quecksilbers mit Gleichstrom nach Belieben lange und bequem ohne Überanspruchung der Gefäßwände herstellen. Im Nachstehenden sind nur Untersuchungen über die Spektren des Quecksilbers mitgeteilt. Aufgabe weiterer Arbeit muß es sein, die aufgefundenen Erscheinungen auch bei den Spektren der übrigen Elemente aufzusuchen.

Wollte man auf die leuchtenden Teilchen innerhalb der Bahn des elektrischen Stromes Kräfte wirken lassen, so würde dadurch auch die elektrische Strömung beeinflußt werden; man könnte dann eine Modifikation des Leuchtens nicht eindeutig auf die direkte Wirkung der angewandten Kräfte zurückführen. *Man muß vielmehr die leuchtenden Teilchen aus dem elektrischen Felde der erzeugenden Strömung heraus in einen kräftefreien Raum überführen und hier zur Untersuchung bringen.* Bei Quecksilber läßt sich diese Forderung leicht in folgender Weise erfüllen.

Als Strombahn benutzt man eine halbkreisförmige Röhre (Fig. 1), an deren Enden flüssiges Quecksilber mit Platinzuleitung als Anode und Kathode dient. Seitlich ist an diese 1,5—2 cm weite Röhre eine 1,5—2 cm lange, 0,5 cm weite Röhre angesetzt, an diese weiter eine 8—10 cm lange, 4—5 cm

1) Die in der vorliegenden Untersuchung verwendeten Glasapparate wurden von der Glasbläserei Mittelbach in Göttingen angefertigt.

weite Röhre. Wird die gebogene Röhre mittels eines Bunsenbrenners oder einer Heizspirale oder durch die elektrische Strömung in ihr (Lichtbogen) erhitzt, so wird der Dampfdruck in ihr größer als in dem seitlichen kälteren Ansatzgefäß. Infolge dieser Druckdifferenz strömt dann Quecksilberdampf aus der Strombahn in das seitliche Ansatzgefäß. Insofern dessen Temperatur dauernd niedriger bleibt, als diejenige der Stromröhre, kann dauernd in sie Dampf einströmen; das in ihr kondensierte Quecksilber tropft wieder nach den Elektroden zurück. Ist nun in der gebogenen Röhre ein elektrischer Strom und damit elektrisches Leuchten vorhanden, so können durch die beschriebene Strömung des Dampfes leuchtende Teilchen aus der Strombahn heraus in das kräftefreie Ansatzgefäß hinübergeführt werden.

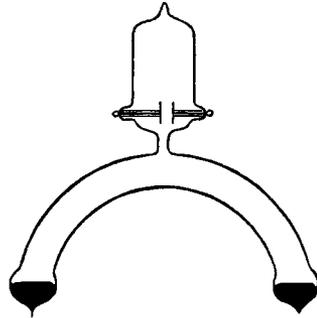


Fig. 1.

Um den Glimmstrom mit 1800 Volt Elektrodenspannung erhalten zu können, muß in der Stromröhre ein höherer Dampfdruck als bei Zimmertemperatur hergestellt werden. Zu dem Zweck wird die Stromröhre entweder mittels des Bunsenbrenners oder noch besser mittels einer um sie gewundenen Heizspirale erwärmt; oder es wird erst der Lichtbogen in ihr hergestellt und, sowie er die Temperatur genügend erhöht hat, unterbrochen und unmittelbar darauf die Hochspannung angelegt.

Um den in das Ansatzgefäß tretenden Dampfstrahl hier in seinem Verhalten gegen elektrische Kräfte untersuchen zu können, wurde folgende Anordnung getroffen. Wie die Fig. 1 zeigt, wurden zwei Plattenelektroden aus Eisen in dem Ansatzgefäß einander parallel gegenübergestellt. Hierbei ist aber folgendes zu beachten. Sind in einem ionisierten Gas die negativen Ionen die schnellen Elektronen, so bildet sich an der Kathode ein großer Spannungsabfall aus, fast die ganze Elektrodenspannung erscheint als Kathodenfall auf einer kurzen Strecke im Gase an der Kathode. Dies ist beispielsweise der

Fall bei Salzdämpfen in Flammen¹⁾; für verdünnte ionisierte Gase (Glimmstrom) wurde dies experimentell auch vom Verfasser²⁾ nachgewiesen. Legt man also zwischen die Platten-
elektroden im Ansatzgefäß ein elektrisches Feld, so hat dies nur in der unmittelbar an der Kathode liegenden Gaschicht einen beträchtlichen Wert. Nur an der Oberfläche der Kathode kann sich darum ein Einfluß der elektrischen Kraft auf die Teilchen des Dampfstrahles zeigen, der aus der Strombahn in das Ansatzgefäß bläst. Man hat aus diesem Grunde die eine Elektrode, die Kathode, unmittelbar über den Mund des Ansatzgefäßes in den Dampfstrahl hinein zu setzen.

§ 10. *Hypothese über den Träger des Linien- und Bandenspektrums.* — In seinem Buch „Die Elektrizität in Gasen“ (Leipzig 1902) hat der Verfasser folgende Hypothese über den Träger des Linien- und Bandenspektrums vorgeschlagen. Bei der Ionisierung eines neutralen Atoms, also bei der Abtrennung eines negativen Elektrons, erfahren auch die im positiven Restatom verbleibenden Elektronen eine Erschütterung, sie nehmen kinetische Energie auf und strahlen diese dann wieder aus. So wird der positive Atomrest oder das Atomion zu einem Träger einer elektromagnetischen Ausstrahlung; wir nehmen an, *diese Ausstrahlung des positiven Atomions konstituiere das Linienspektrum des zugehörigen chemischen Elementes.*

Wird ein neutrales Atom ionisiert, so mag zwar das abgetrennte negative Elektron fortfliegen, dafür aber mag das fremde negative Elektron, das durch seinen Stoß die Ionisierung bewirkte, in der Nähe des positiven Restatoms zurückgehalten werden und unter periodischer Bewegung, allmählich sich annähernd, an das positive Restatom sich anlagern, indem so aus einem positiven Restatom und einem negativen Elektron ein neutrales Atom neu sich bildet. Drei Dinge sind bei diesem Prozeß zu beachten. Erstens erfahren die Elektronen des positiven Restatoms eine Erschütterung, deren Amplitude mit der Geschwindigkeit des stoßenden fremden Elektrons wächst. Zweitens wird bei der beschriebenen Anlagerung die beträchtliche potentielle Energie des freien negativen Elektrons in

1) F. L. Tufts, Physik. Zeitschr. 5. p. 76. 1904.

2) J. Stark, Ann. d. Phys. 13. p. 310. 1904.

bezug auf das freie positive Restatom erst in kinetische Energie der Elektronen und schließlich in elektromagnetische Strahlungsenergie verwandelt. Drittens befindet sich das System positives Restatom–negatives Elektron in einer Umbildung, während die Elektronen des Restatoms strahlen; deren Schwingung und Ausstrahlung wird verändert durch das zeitlich variable Kraftfeld des sich anlagernden negativen Elektrons.

Wir wollen nun annehmen, daß *das Bandenspektrum als Träger das System positives Restatom–negatives Elektron hat, das in der Umbildung zu einem neutralen Atom begriffen ist.* Die Energie des Bandenspektrums mag zum Teil der kinetischen Energie des heranstößenden fremden Elektrons durch direkte Übertragung an die Elektronen des Restatoms entstammen, zum Teil wird sie indirekt aus der potentiellen Energie des sich anlagernden Elektrons in bezug auf das positive Restatom gewonnen. Ein Bandenspektrum muß darum die Wiedervereinigung von Elektronionen und Atomionen begleiten. Die Ansicht, daß die Wiedervereinigung von Ionen mit einer Lichtstrahlung verbunden sei, wurde in dieser allgemeinen Form schon mehrfach früher ausgesprochen.

§ 11. *Abhängigkeit der zwei Spektren von der relativen Geschwindigkeit im System positives Restatom–negatives Elektron.* — Wir wollen aus der vorstehenden Hypothese über die Träger des Banden- und Linienspektrums die Konsequenzen ziehen und sie an dem Falle der Spektren des Quecksilbers experimentell prüfen.

Wenn hier die Rede ist von einer mittleren absoluten Temperatur des Gases, so sei ohne Rücksicht auf das Gesetz der Geschwindigkeitsverteilung darunter einfach der Quotient aus der gesamten kinetischen Energie und der Zahl der Gasteilchen verstanden. Das System positives Restatom–negatives Elektron besitzt ein Maximum von potentieller Energie, die Ionenenergie¹⁾; wird die relative kinetische Energie in dem System gleich oder größer als die Ionenenergie, so zerfällt das System in ein negatives Elektronion und ein positives Atomion. Je größer darum die kinetische Energie des zu

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 12. p. 419. 1902; Physik. Zeitschr. 3. p. 403. 1902.

ionisierenden neutralen Atoms, je höher also die mittlere Temperatur des Gases ist, desto seltener wird der Fall werden, daß nach der Ionisierung positives Restatom und negatives Elektron beieinander bleiben und so das Trägersystem des Bandenspektrums bilden. Das gleiche ist der Fall, je größer die Geschwindigkeit des heranstoßenden negativen Elektronions ist. *Je größer also die mittlere Temperatur des Gases und je größer die Geschwindigkeit der ionisierenden negativen Elektronionen ist, desto kleiner wird die Zahl der Systeme positives Restatom-negatives Elektron, desto länger kann sich das positive Atomion ohne die Anlagerung negativer Elektronen behaupten; desto kleiner wird die Intensität des Banden-, desto größer diejenige des Linienspektrums.*

Die vorstehende Folgerung bestätigt sich an den Spektren des Quecksilberdampfes. Erzeugt man zwischen Quecksilberelektroden im Vakuum einen Lichtbogen (Fig. 2), so zeigt dieser in seiner ganzen Ausdehnung das Linienspektrum (gestrichelt). Infolge der großen Stromstärke (2—5 Amp.) ist nämlich die mittlere Temperatur im Lichtbogen ziemlich hoch. Stellt man dagegen zwischen den Quecksilberelektroden den viel schwächeren

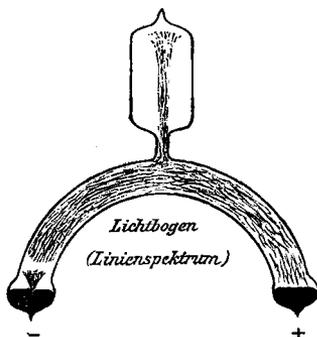


Fig. 2.

Glimmstrom (10—0,1 Milliamp.) her, so bleibt in der positiven Lichtsäule die mittlere Temperatur der positiven Lichtsäule unter 300° ; dagegen vermag sich in der negativen Glimmschicht infolge des großen Spannungsabfalles an der Kathode eine hohe mittlere Temperatur zu behaupten, auch ist hier die Geschwindigkeit der Elektronionen (Kathodenstrahlen) viel größer als in der positiven Lichtsäule. Dementsprechend zeigt nunmehr beim Glimmstrom die positive Lichtsäule (Fig. 3) das Bandenspektrum (punktiert) in beträchtlicher Intensität neben dem Linienspektrum; die negative Glimmschicht dagegen zeigt das Linienspektrum in überwiegender Intensität. Die Gesamtfarbe des Linienspektrums ist rötlich-weiß, diejenige des Bandenspektrums dagegen grün. Verstärkt man den Glimm-

strom die positive Lichtsäule (Fig. 3) das Bandenspektrum (punktiert) in beträchtlicher Intensität neben dem Linienspektrum; die negative Glimmschicht dagegen zeigt das Linienspektrum in überwiegender Intensität. Die Gesamtfarbe des Linienspektrums ist rötlich-weiß, diejenige des Bandenspektrums dagegen grün. Verstärkt man den Glimm-

strom, beispielsweise indem man bei kleinem Vorschaltwiderstand den Kathodenfall durch Erhöhung des Dampfdruckes verkleinert, so wird die mittlere Temperatur in der Achse der

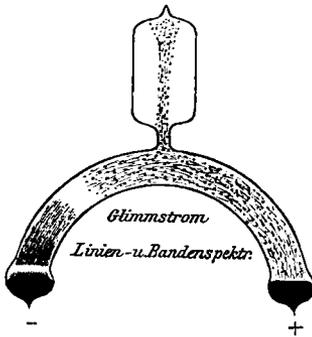


Fig. 3.

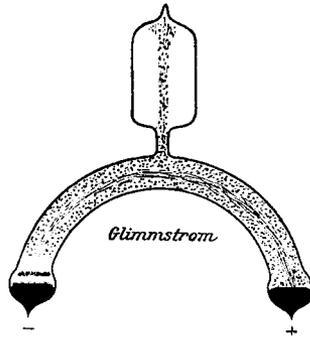


Fig. 4.

positiven Lichtsäule höher. Hier überwiegt dann die Intensität des Linienspektrums, während rings herum bis zur Glaswand das schöne grüne Licht des Bandenspektrums wahrzunehmen ist (Fig. 4).

In dem vorausgehenden Teile ist dargelegt worden, was unter elektrischer Temperatur der Ionen im elektrischen Felde verstanden sein soll. Sie hängt ab von dem Spannungsabfall und ist bei konstantem Gasdruck um so größer, je größer der Spannungsabfall ist, also z. B. je kleiner die Stromstärke ist. Da das Bandenspektrum bei kleiner Stromstärke intensiver ist, so ist die elektrische Temperatur der positiven Lichtsäule bei Gegenwart des Bandenspektrums größer als bei überwiegendem Linienspektrum, während die mittlere Temperatur des Gases für dieses größer ist als für jenes.

§ 12. Überführung leuchtenden Dampfes aus der Strombahn in einen kräftefreien Raum. — Durch die in § 2 beschriebene Versuchsanordnung wird in der Tat bewirkt, daß in das Ansatzgefäß aus der Strombahn leuchtender Dampf durch die Druckdifferenz getrieben wird. Beim Lichtbogen, also wenn die positive Lichtsäule überwiegend das Linienspektrum zeigt, ist der in das Ansatzrohr tretende Dampfstrahl rötlich-weiß gefärbt (Fig. 2); er zeigt ebenfalls das Linienspektrum. Bei schwachem Glimmstrom, also wenn in der positiven Lichtsäule

das Bandenspektrum überwiegt, besitzt der in das Ansatzgefäß tretende Dampfstrahl grüne Farbe mit einer geringen Beimischung von Rötlich-weiß (Fig. 3).

Erhitzt man die Quecksilberkathode des Glimmstromes, so schreitet das rötlich-weiße Leuchten der negativen Glimmschicht nach der Anode zu vorwärts, die grüne positive Lichtsäule weicht vor ihr zurück. Befindet sich der dunkle Zwischenraum gerade unter der Mündung des Ansatzgefäßes, so ist der Dampfstrahl in diesem farblos. Treibt man durch Erhitzen das rötlich weiße Leuchten noch weiter vorwärts, so färbt sich der in das Ansatzgefäß tretende Dampf wieder, und zwar wird er jetzt schwach rötlich-weiß (Fig. 5).

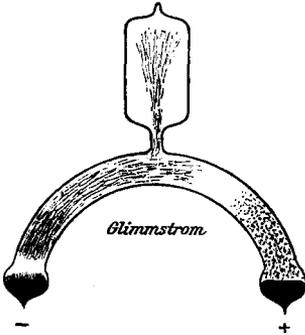


Fig. 5.

Man könnte nun versucht sein, die Tatsache, daß der Dampfstrahl im Ansatzgefäß gefärbt ist, in folgender Weise zu erklären. In der Strombahn werden die leuchtenden Teilchen durch irgend eine Wirkung zum Leuchten erregt; während dann die Schwingungen ihrer Elektronen ohne weitere Energiezufuhr abklingen, werden sie in das Ansatzgefäß so schnell geführt, daß sie hier noch merkliches Licht ausstrahlen können.

Gegen diese Erklärung spricht einmal die Tatsache, daß in dem rötlich-weißen Dampfstrahl dunkle Schichten¹⁾ auftreten können. Diese wären nicht möglich, wenn die einströmenden Teilchen andauernd weiter leuchten würden in allen Punkten ihrer Bahn und nicht durch neue Energiezufuhr neu zum Leuchten angeregt würden. Die leuchtenden Schichten sind vielmehr Stellen, wo die positiven Atomionen durch Zusammenstoß wieder neu zum Leuchten angeregt werden.

Zu dem gleichen Resultat kommt man durch eine angenäherte Berechnung der Zeit, während welcher die Amplitude der schwingenden Elektronen auf den $\frac{1}{2 \cdot 818}$ Wert ihrer an-

1) J. Stark u. M. Reich, Physik. Zeitschr. 4, p. 321. 1903; J. Stark, l. c. p. 440.

fänglichen Größe herabsinkt. Nach E. Wiechert¹⁾ beträgt diese Zeit ungefähr 10^{-8} sec. Nun ergab sich in einem Falle²⁾ aus einer experimentellen Bestimmung der Geschwindigkeit des Quecksilberdampfstrahles der Wert $3 \cdot 10^4$ cm. sec⁻¹. Setzen wir indes diese Geschwindigkeit selbst gleich $3 \cdot 10^5$ cm. sec⁻¹, so berechnet sich immer noch nur $3 \cdot 10^{-8}$ cm als Wegstrecke, welche ein leuchtendes Teilchen aus der Strombahn weg in das Ansatzgefäß hinein zurücklegen kann, während die Amplitude seiner schwingenden Elektronen ohne neue Energiezufuhr auf ungefähr 36 Proz. ihres anfänglichen Wertes sinkt. In Wirklichkeit aber vermag der Dampfstrahl auf einer Länge von 10 cm im Ansatzrohr zu leuchten, und zwar sowohl wenn er das Linien- als wenn er das Bandenspektrum zeigt.

Das Leuchten des Dampfstrahles in dem Ansatzgefäß kommt also dadurch zustande, daß den Elektronen seiner leuchtenden Teilchen im Dampfstrahl selbst neue Energie zugeführt wird. Nach unserer Hypothese über die Träger des Linien- und des Bandenspektrums kann das Linienspektrum oder das rötlich-weiße Leuchten des Dampfstrahles dadurch sich auf einer längeren Strecke erhalten, daß seine Träger, die positiven Atomionen, die mit in das Ansatzgefäß hineingerissen werden, hier durch Zusammenstoß infolge thermischer Bewegung neu zum Leuchten erregt werden. Das grüne Leuchten des Bandenspektrums kann deswegen in dem Dampfstrahl längere Zeit sich halten, weil den schwingenden Elektronen in dem System positives Restatom-negatives Elektron aus der potentiellen Energie dieses Systems bei der Anlagerung des negativen Elektrons neue Energie nachgeliefert wird.

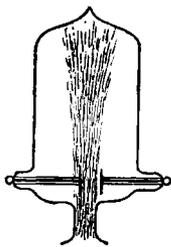
§ 13. *Wirkung des elektrischen Feldes auf das Linien- und Bandenspektrum.* — An die zwei Elektroden des Ansatzgefäßes wurden in den meisten Fällen nur 300 Volt wohl isoliert angelegt; es konnte sich also zwischen ihnen kein selbständiger Glimmstrom herstellen, da dieser mindestens 350 Volt beansprucht.

Bläst zwischen die zwei Plattenelektroden der rötlich-weiße oder der grüne Dampfstrahl hindurch, so vermag die angelegte

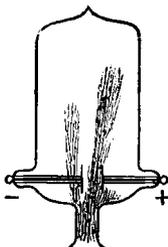
1) E. Wiechert, Arch. Néerland. 5. p. 549. 1900.

2) J. Stark, Physik. Zeitschr. 4. p. 412. 1903.

Elektroden Spannung durch ihn einen elektrischen Strom zu senden; dieser ist bei rötlich-weißer Färbung des Dampfstrahles stärker als bei grünlicher Färbung. *In beiden Fällen sind daher im Dampfstrahl Ionen vorhanden, aber mehr bei Überwiegen des Linien- als bei Überwiegen des Bandenspektrums.*

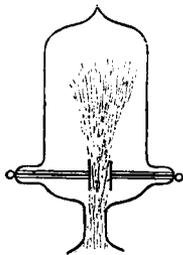


Ohne Feld.
Fig. 6.

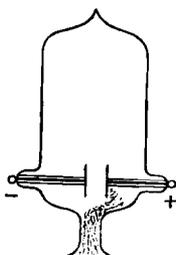


Mit Feld.
Fig. 7.

negativen Elektronionen, sowie an die Plattenelektroden Spannung gelegt wird. Diese Folgerung bestätigt nun in der Tat der Versuch. *Kommt der rötlich-weiße Dampfstrahl aus dem Lichtbogen (Figg. 6 und 7), so wird er von der Plattenkathode ab-*



Ohne Feld.
Fig. 8.



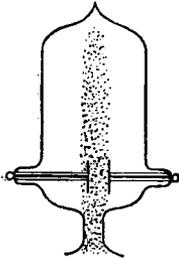
Mit Feld.
Fig. 9.

Sind nun nach unserer Hypothese die Träger des Linienspektrums positive Atomionen, die im Dampfstrahl durch den Stoß negativer Elektronionen neu zum Leuchten erregt werden, so muß das rötlich-weiße Leuchten in der Nähe der Kathode verschwinden infolge der Fortführung der lichterregenden

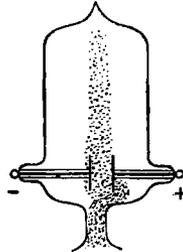
negativen Elektronionen, um so mehr, je weniger intensiv er ist; kommt er aus der negativen Glimmschicht des Glimmstromes mit sehr kleiner Leuchtintensität und Ionisation, so wird er durch das elektrische Feld zwischen den Plattenelektroden vollständig ausgelöscht (Figg. 8 u. 9).

Ist nach unserer Hypothese der Träger des Bandenspektrums das System positives Restatom-negatives Elektron, so dürfen die mit dem Bandenspektrum leuchtenden Teilchen unseres grünen Dampfstrahles durch ein elektrisches Feld nicht beeinflußt werden. Denn erstens ist die elektrische Gesamtladung des Trägers Null, zweitens erfolgt die Energiezufuhr unabhängig von der Gegenwart eines elektrischen Feldes und von außen stoßender Teilchen, sie kommt aus dem Vorrat von potentieller Energie des Systems selbst. Diese Folgerung be-

stätigt der Versuch ebenfalls. *Kommt der überwiegend grüne, dabei ein wenig rötlich-weiße Dampfstrahl aus der positiven Lichtsäule des Glimmstromes, so wird das rein grüne Leuchten des Bandenspektrums von dem elektrischen Feld der Plattenkathode nicht im mindesten beeinflusst, während das rötlich-weiße Leuchten aus ihm nach der Anode abgelenkt wird (Figg. 10 u. 11). Das elektrische Feld trennt auf diese Weise das Banden- und Linienpektrum,*



Ohne Feld.
Fig. 10.



Mit Feld.
Fig. 11.

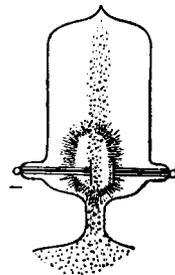


Fig. 12.

reinigt den grünen Dampfstrahl von dem beigemischten rötlichen Leuchten. Macht man die Plattenkathode in dem Ansatzgefäß neben einer Quecksilberelektrode zur zweiten Kathode des Glimmstromes, so bildet sich um sie herum ein Kathodendunkelraum aus (Fig. 12); durch ihn bläst in reiner grüner Farbe unabgelenkt der Dampfstrahl, der aus der positiven Lichtsäule des Glimmstromes in der Röhre kommt.

§ 14. *Folgerung über die Ionisierung als Vorbedingung des Leuchtens der Gase.* — In einem früheren Artikel des Verfassers¹⁾ ist folgender Satz enthalten: „Wenn eine spezifische Art des elektrischen Leuchtens der Gase (Linienpektrum) bei der Ionisierung durch den Stoß negativer Elektronionen zustande kommt, so muß bei der Erregung dieses Leuchtens für die kinetische Energie der negativen Elektronen ebenso ein Schwellenwert, ja der gleiche Schwellenwert (Ionisierungsspannung) existieren wie bei der Ionisierung durch Stoß.“ Dieser Satz soll im Nachstehenden erläutert und ergänzt werden.

Zur Ionisierung eines Atoms muß die kinetische Energie des stoßenden Elektronions oberhalb eines gewissen Minimums

1) J. Stark, Physik. Zeitschr. 5. p. 57. 1904.

(Schwellenwert, Ionisierungsspannung) liegen. Insofern durch die Ionisierung ein positives Atomion unter gleichzeitiger starker Erschütterung seiner Elektronen entsteht, muß die Ionisierung nach unserer Hypothese von einer Emission des Linienspektrums begleitet sein, so lange das positive Atomion dem Einfluß eines sich anlagernden negativen Elektrons entzogen ist. *Sind aber einmal positive Atomionen vorhanden, so können sie durch Zusammenstoß neu zum Leuchten erregt werden, ohne daß die stoßende Energie so groß ist wie der Schwellenwert für Ionisierung*; sie können dann unabhängig von der Gegenwart eines elektrischen Feldes auf Grund rein thermischer Bewegung das Linienspektrum emittieren. Dieser letztere Fall liegt beispielsweise vor bei dem rötlich-weißen Dampfstrahl, der aus dem Lichtbogen des Quecksilbers in das kräftefreie Ansatzgefäß tritt. Und auch innerhalb des Lichtbogens werden die positiven Atomionen nicht nur bei ihrer Bildung aus neutralen Atomen, sondern auch darauf durch Stöße geringerer Intensität zur Emission des Linienspektrums veranlaßt.

In jedem Falle aber besteht nach unserer Hypothese über die Träger der Spektren *die Vorbedingung für das Auftreten des Linienspektrums darin, daß in dem betrachteten Volumenelement positive Atomionen vorhanden sind. Immer wenn also ein Gas das Linienspektrum zeigt, muß es auch elektrisch leitend sein.* Dies gilt nicht bloß für das elektrische Leuchten, sondern allgemein, z. B. für die Lichtemission von Salzdämpfen in der Bunsenflamme. In der Tat fallen in der elektrischen Strömung die Stellen maximaler Emission mit den Stellen maximaler Ionisation zusammen, und verringert man in leuchtenden Salzdämpfen die Lichtemission durch Einführung gewisser oxydierender Dämpfe, so nimmt nach Tufts¹⁾ gleichzeitig auch die Ionisation des Metaldampfes ab. Auf den innigen Zusammenhang zwischen Leuchten und Ionisierung der Gase ist bereits von Arrhenius²⁾ aufmerksam gemacht worden.

Insofern das Bandenspektrum bei der Wiedervereinigung der Ionen, bei der Rückbildung des Systems positives Restatom–negatives Elektron zum neutralen Atom zustande kommt,

1) F. L. Tufts, Physik. Zeitschr. 5. p. 157. 1904.

2) Sv. Arrhenius, Wied. Ann. 32. p. 545. 1887.

ist die Emission des Bandenspektrums eine Begleiterscheinung der Ionisation. Aber es brauchen in dem Volumenelement, welches das Bandenspektrum emittiert, nicht notwendig Ionen vorhanden zu sein; dies ist beispielsweise in den obigen Versuchen bei dem rein grünen Dampfstrahl im elektrischen Felde der Fall. Ferner zeigt das Element, dessen Atome ionisiert werden, im allgemeinen neben dem Linien- das Bandenspektrum, aber es kann ein Element das Bandenspektrum zeigen, ohne daß seine Atome in beträchtlicher Zahl ionisiert werden. Dieser Fall läßt sich in folgender Weise realisieren. Man mischt einem Gase mit kleiner Ionenenergie wie Wasserstoff oder Quecksilberdampf ein Gas mit größerer Ionenenergie wie Stickstoff in kleiner Menge bei. Dann reicht in der positiven Lichtsäule die kinetische Energie der negativen Elektronen wohl aus, um die Atome mit kleinerer Ionenenergie zu ionisieren; dagegen werden die Stickstoffatome nur erschüttert, nicht ionisiert; das so erschütterte, nahezu, aber nicht ganz ionisierte neutrale Stickstoffatom können wir auffassen als ein System positives Restatom—negatives Elektron, welches das Bandenspektrum emittiert.

§ 15. *Folgerung über die Emission und Absorption der Gase im neutralen Zustand.* — *Der Träger des Bandenspektrums, das System positives Restatom—negatives Elektron, durchläuft bei seiner Umbildung zum neutralen Atom eine ganze Reihe von chemisch verschiedenen Zuständen, entsprechend den verschiedenen Abständen des sich anlagernden negativen Elektrons. Dieser Reihe zeitlich aufeinander folgender Zustände entspricht eine zeitliche Reihenfolge der Linien des Bandenspektrums, das einzelne das Bandenspektrum emittierende Teilchen strahlt also gleichzeitig nicht sämtliche Linien des Bandenspektrums aus, sondern zeitlich hintereinander.* Wie die Zustandsänderung im System positives Restatom—negatives Elektron in der Herstellung des neutralen Atoms endigt, so endigt auch die gleichzeitig emittierte Strahlung, das Bandenspektrum, in der Herstellung des Spektrums des neutralen Atoms. Es erhebt sich die Frage, ob hierbei die Strahlung überwiegend in das ultraviolette oder das ultrarote Gebiet läuft. Diese Frage kann vorderhand nur vermutungsweise in folgender Weise beantwortet werden. Infolge der Anlagerung des negativen Elektrons werden unter Verwandlung

potentieller Energie die Kräfte, welche die Elektronen aneinander binden, größer; infolgedessen wird die Periode ihrer Schwingungen kleiner. *Demnach besitzen die Perioden der Elektronen im neutralen Atom im allgemeinen kleinere Werte als im positiven Atomion*; liegen die Spektrallinien des positiven Atomions (Linienpektrum) im sichtbaren Gebiet, so liegen die entsprechenden Spektrallinien des neutralen Atoms überwiegend im Ultraviolett. *Wie das positive Atomion und das neutrale Atom in spektralanalytischer Hinsicht voneinander verschieden sind, so dürfen wir auch chemische Unterschiede zwischen ihnen erwarten.* Durch die Ionisierung werden also die optischen und chemischen Eigenschaften eines Gases geändert.

Hieraus ergeben sich wichtige Folgerungen. Ein elementares Gas kann die Linien, welche im ionisierten Zustand seine positiven Atomionen ausstrahlen, im nicht ionisierten Zustand nicht absorbieren; seine Absorption kann dann nur durch die neutralen Atome bestimmt werden, und wie deren Emission, so liegt auch deren Absorption überwiegend im Ultraviolett. Diese Folgerung wird in der Tat durch die Erfahrung bestätigt.

Vermeidet man die Ionisierung der Atome eines Gases, erschüttert sie aber durch den Stoß negativer Elektronionen mit steigender Intensität, so bildet man ausgehend von dem Zustand des neutralen Atoms die Reihe der Zustände aufwärts bis zu dem eben noch existenzfähigen Zustand maximaler potentieller Energie des Systems positives Restatom—negatives Elektron. Hierbei muß dann gleichzeitig mit der steigenden Intensität des Stoßes, also mit der Verschiebung des Zustandes unserer strahlenden Systeme die Emission des Bandenspektrums aus dem ultravioletten in das sichtbare Gebiet rücken; *von dem Bandenspektrum müssen also bei allmählicher Entwicklung zuerst die stärker brechbaren Teile sichtbar werden.* Auch diese Folgerung bestätigt sich am Bandenspektrum des Stickstoffs. In einem Gemisch von viel Wasserstoff und wenig Stickstoff werden nämlich in der positiven Lichtsäule hauptsächlich nur Wasserstoffatome ionisiert; die Stickstoffatome werden wegen ihrer größerer Ionenenergie durch den Stoß der negativen Ionen nur der Ionisierung nahe gebracht. Wie nun Lengyel¹⁾,

1) B. v. Lengyel, Lit.-Ber. aus Ungarn 48. p. 177. 1878.

Crookes¹⁾ und Berndt²⁾ fanden, erscheinen bei abnehmendem Druck eines solchen Gemisches neben dem Wasserstoffspektrum zunächst nur die violetten und dann erst die blaugrünen Teile des Bandenspektrums des Stickstoffs.

§ 16. *Vergleich der chemischen Elemente hinsichtlich ihrer Fähigkeit das Linien- und Bandenspektrum zu liefern.* — J. J. Thomson³⁾ vertritt die Ansicht, daß für alle chemischen Elemente gleich viele Energie zur Abtrennung eines negativen Elektrons notwendig ist. Demgegenüber hat der Verfasser⁴⁾ die Hypothese aufgestellt, daß die Ionenenergie für den gasförmigen Zustand von Element zu Element verschieden und eine charakteristische Konstante für eine jede chemische Atomart ist. Er zeigte, daß sich eine Reihe von Tatsachen auf Grund seiner Hypothese befriedigend erklären lassen. Er bestimmte⁵⁾ das Minimum von kinetischer Energie, welches die negativen Elektronen eben zur Ionisierung durch Stoß befähigt, für Stickstoff zu 27 Volt, für Quecksilberdampf nach neueren Versuchen zu 8 Volt. Auch in spektralanalytischer Hinsicht wird das verschiedene Verhalten der chemischen Elemente auf Grund der von dem Verfasser vertretenen Theorie verständlich.

Je größer die Ionenenergie eines chemischen Elementes ist, desto größer kann in dem System positives Restatom-negatives Elektron die relative kinetische Energie werden, ohne daß die Existenz des Systems unmöglich wird; desto größer kann also die mittlere Temperatur des Gases oder die Geschwindigkeit der stoßenden ionisierenden Elektronen werden. *Je größer darum die Ionenenergie eines Elementes ist, desto länger kann bei steigender mittlerer Temperatur das Bandenspektrum bestehen; desto höher muß die mittlere Temperatur oder die Geschwindigkeit der negativen Elektronen werden, damit das Linienspektrum das Bandenspektrum an Intensität überwiegt.* In der Tat überwiegt bei Quecksilber das Linienspektrum schon bei der Temperatur der Rotglut; dagegen ist das Banden-

1) W. Crookes, *Electrician* **48**, p. 703, 709. 1902.

2) G. Berndt, *Ann. d. Phys.* **12**, p. 1101. 1903.

3) J. J. Thomson, *Conduction of electricity through gases*, p. 251. Cambridge 1903.

4) J. Stark, *Physik. Zeitschr.* **3**, p. 403. 1902.

5) J. Stark, *l. c.* **5**, p. 51. 1904.

spektrum des Stickstoffs bei dieser Temperatur noch intensiv; das Linienspektrum des Stickstoffs ist nur durch sehr starke Kondensatorentladungen zu erhalten. Noch kleiner als für Quecksilber ist für die Alkalien die Ionenenergie. Von diesen ist darum bereits in der Bunsenflamme das Bandenspektrum neben dem Linienspektrum nicht mehr wahrzunehmen. Das Bandenspektrum der Alkalien dürfte wahrscheinlich nur im reinen stark verdünnten Dampf derselben durch einen sehr schwachen Glimmstrom sichtbar zu machen sein. Und selbst dann dürfte nur eine geringe Intensität zu erzielen sein. Die Größe der Ionenenergie bestimmt nämlich nicht nur die Höhe der Temperatur, bei welcher das Linienspektrum intensiv wird, sondern selbst *unter der Voraussetzung gleicher Zahl der Systeme positiven Restatom-negatives Elektron ist die Intensität des Bandenspektrums für dasjenige Element größer, welches die größere Ionenenergie besitzt, so z. B. für Stickstoff intensiver als für Quecksilber.* Im Bandenspektrum kommt ja nach unserer Hypothese, abgesehen von der von außen durch Stoß aufgenommenen kinetischen Energie, in allen Fällen, ganz oder zum Teil, die potentielle Ionenenergie, nämlich die potentielle Energie des Systems positives Restatom-negatives Elektron, zur Ausstrahlung. Je größer darum die Ionenenergie ist, desto größer ist unter sonst gleichen Umständen die Intensität des Bandenspektrums.

Die Verschiedenheit der Ionenenergie der chemischen Elemente spielt auch eine wichtige Rolle bei dem elektrischen Leuchten gemischter Gase.¹⁾ Der Druck des Gasgemisches sei niedrig, die Stärke des Glimmstromes sei klein, die mittlere Temperatur des Gases sei also niedrig; wir betrachten das Leuchten der positiven Lichtsäule. Zuerst sei ein Gas von kleiner Ionenenergie vorhanden, etwa Quecksilber; wir nehmen dann das Banden- und Linienspektrum wahr. Mischen wir in steigender Menge allmählich ein Gas mit größerer Ionenenergie bei, etwa Stickstoff, so nimmt die Intensität des Bandenspektrums des Quecksilbers an Intensität im Vergleich zum Linienspektrum ab, während zunächst Stickstoff kein Leuchten

1) Litt.: H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie 1. p. 245; 2. p. 249. Leipzig 1900 u. 1902; G. Berndt, Ann. d. Phys. 12. p. 1101. 1903; E. Waetzmann, Diss. Breslau 1904.

gibt. Wächst seine Menge noch weiter, so tritt das Bandenspektrum des Quecksilbers noch weiter zurück, dafür erscheinen zunächst die violetten, dann die weniger brechbaren Teile vom Bandenspektrum des Stickstoffs. Geht man umgekehrt vom Stickstoff aus und mischt ihm in wachsender Menge Quecksilberdampf bei, so verschwinden erst die weniger brechbaren Teile des Bandenspektrums von Stickstoff, während die Quecksilberlinien erscheinen; schließlich sind diese zusammen mit dem Bandenspektrum des Quecksilbers allein sichtbar, indem das Stickstoffspektrum unterdrückt bleibt. Je größer nämlich der Anteil des Quecksilberdampfes an dem Gemisch ist, desto kleiner wird der Spannungsabfall in der positiven Lichtsäule, desto kleiner kann die kinetische Energie der negativen Elektronen werden infolge der kleineren Ionenenergie des Quecksilbers. Umgekehrt erhöht die Zufügung von Stickstoff zu Quecksilberdampf die elektrische Temperatur in der positiven Lichtsäule (vgl. I. Teil, § 7). In der negativen Glimmschicht, wo die negativen Elektronen größere Geschwindigkeiten besitzen, kann das Stickstoffspektrum länger sichtbar bleiben als in der positiven Lichtsäule.

§ 17. *Ungültigkeit des Kirchhoffschen Gesetzes für das Bandenspektrum.* — Wie in dem ersten Teile dargelegt worden ist, gilt das Kirchhoffsche Gesetz für elektrisch und chemisch leuchtende Gase vor allem aus dem Grunde nicht, weil die Verteilung der Geschwindigkeiten an die stoßenden lichterregenden Ionen nicht der Voraussetzung des Kirchhoffschen Gesetzes entspricht, nicht dem Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz gehorcht. Nachdem wir nun in diesem zweiten Teile bestimmte Vorstellungen über die Entstehung des Bandenspektrums gewonnen haben, können wir die früheren Ausführungen noch durch folgende ergänzen.

Die Anwendbarkeit des Kirchhoffschen Gesetzes schließt aus, daß infolge der Emission der chemische Zustand der leuchtenden Teilchen sich ändere; so gilt es nicht für die Phosphoreszenz. Da die Emission des Bandenspektrums durch eine chemische Umlagerung, nämlich durch die Bildung des neutralen Atoms aus dem System positives Restatom–negatives Elektron zustande kommt, so kann das Kirchhoffsche Gesetz auf das elektrische Bandenspektrum der Gase nicht

angewandt werden. Die Emission des Bandenspektrums ist der Phosphoreszenz bei einer langsamen chemischen Umwandlung an die Seite zu stellen.

(Bemerkung bei der Korrektur. Über die Fortsetzung der vorliegenden Untersuchung an Stickstoff und Wasserstoff sowie über die Entstehung des Serienspektrums von Wasserstoff (positiven Wasserstoffionen) bei der elektrischen Dissoziation von Wasserdampf wird eine kurze Mitteilung des Verf. in den Berichten der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften erscheinen.)

Göttingen, 1. Mai 1904.

(Eingegangen I. Teil 29. April, II. Teil 17. Mai 1904.)
